

METHOD FOR PRODUCING ADHESIVE SURFACE COATINGS

Publication number: JP2002528568 (T)

Publication date: 2002-09-03

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:
















- international: B05D3/04; B05D3/06; B05D3/10; B05D3/14; B05D5/00; B05D7/24; B32B15/08; B32B27/18; B32B27/30; B32B9/00; C08J7/18; C23C14/02; D06M11/00; D06M11/83; D06M14/26; B05D3/04; B05D3/06; B05D3/10; B05D3/14; B05D5/00; B05D7/24; B32B15/08; B32B27/18; B32B27/30; B32B9/00; C08J7/00; C23C14/02; D06M11/00; D06M14/00; (IPC1-7): B05D3/04; B05D3/06; B05D3/10; B05D5/00; B05D7/24; B32B15/08; B32B27/18; B32B27/30; B32B9/00; C08J7/18; C08L101/00; D06M11/83; D06M14/26

- European: B05D3/06C3; B05D3/10; B05D3/14C3; C23C14/02B

Application number: JP20000578122T 19991020

Priority number(s): CH19980002178 19981028; CH19980002473 19981214; WO1999EP07942 19991020

Also published as:

 WO0024527 (A1)
 US6548121 (B1)
 SK5642001 (A3)
 ES2213394 (T3)
 EP1135219 (A1)
 EP1135219 (B1)
 DK1135219 (T3)
 CZ20011444 (A3)
 CN1325327 (A)
 CN1146476 (C)
 CA2348378 (A1)
 BR9914847 (A)
 AU1041000 (A)
 AU756047 (B2)
 AT258467 (T)

<< less

Abstract not available for JP 2002528568 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 0024527 (A1)**

The invention relates to a method for producing adhesive surface coatings on an inorganic or organic substrate, characterized by the following steps: a) subjecting the inorganic or organic substrate to low-temperature plasma discharge, corona discharge, high-energy UV radiation or electron emission, then disrupting the radiation or discharge, in a further step b) applying one or several photoinitiators, containing at least one ethylenically unsaturated group, under reduced or normal pressure on the inorganic or organic substrate and allowing it to react with the radical sites meanwhile formed, and c1) coating the substrate thus pre-coated with the photoinitiator with a composition containing at least one ethylenically unsaturated monomer or oligomer, and curing the coating by UV/VIS radiation or c2) depositing on the substrate thus pre-coated with the photoinitiator a metal, metalloid or metal oxide from the gaseous phase in the presence of UV light. The invention also relates to the use of photoinitiators having at least one ethylenically unsaturated group for producing such layers and the adhesive coatings as such.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-528568
(P2002-528568A)

(43)公表日 平成14年9月3日(2002.9.3)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テマコード [*] (参考) |
|-----------------------------------|------|--------------|-------------------------|
| C 0 8 J 7/18 | CER | C 0 8 J 7/18 | CER 4D 0 7 5 |
| | CEZ | | CEZ 4F 0 7 3 |
| B 0 5 D 3/04 | | B 0 5 D 3/04 | C 4F 1 0 0 |
| 3/06 | | 3/06 | 4L 0 3 1 |
| 3/10 | | 3/10 | H 4L 0 3 3 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁) 最終頁に続く | | | |

(21)出願番号 特願2000-578122(P2000-578122)
(86)(22)出願日 平成11年10月20日(1999.10.20)
(85)翻訳文提出日 平成13年4月27日(2001.4.27)
(86)国際出願番号 PCT/EP99/07942
(87)国際公開番号 WO00/24527
(87)国際公開日 平成12年5月4日(2000.5.4)
(31)優先権主張番号 2178/98
(32)優先日 平成10年10月28日(1998.10.28)
(33)優先権主張国 スイス(CH)
(31)優先権主張番号 2473/98
(32)優先日 平成10年12月14日(1998.12.14)
(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
スイス国, 4057 パーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(72)発明者 バウアー, ミヒャエル
ドイツ国 デー-79299 ヴィットナウ
ブルクブリック 3
(72)発明者 ケーラー, マンフレート
ドイツ国 デー-79108 フライブルク
ケーラーシュトラーセ 15
(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密着性の優れた表面被覆の製造方法

(57)【要約】

本発明は、無機性または有機性の基材上に密着性の優れた被覆を製造する方法であって、以下の工程を特徴とする方法に関する：a) 無機または有機基材に、低温プラズマ放電、コロナ放電、高エネルギーUV放射または電子放射を作用させ、ついでその放射または放電を止め、さらなる工程で、b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する1種類または数種類の光開始剤を、減圧下または常圧下で、無機または有機基材上に付着させて、そこに生成しているラジカル部位と反応させ、そしてc) 1) このように光開始剤によって前被覆された基材を、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーを含有する組成物で被覆し、そしてこの被覆をUV/VIS放射によって硬化させるか、またはc) 2) このように光開始剤によって前被覆された基材上に、金属、半金属または金属酸化物を、UV光の存在下にガス相から析出させる。本発明はさらに、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤の、該被覆製造のための使用、および該密着性被覆自体に関する。

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公表特許公報(A)
 (11)【公表番号】特表2002-528568(P2002-528568A)
 (43)【公表日】平成14年9月3日(2002. 9. 3)
 (54)【発明の名称】密着性の優れた表面被覆の製造方法
 (51)【国際特許分類第7版】

| | | | |
|------|------------|-----|--|
| C08J | 7/18 | CER | |
| | | CEZ | |
| B05D | 3/04 | | |
| | 3/06 | | |
| | 3/10 | | |
| | 5/00 | | |
| | 7/24 | 301 | |
| B32B | 9/00 | | |
| | 15/08 | | |
| | 27/18 | | |
| | 27/30 | | |
| D06M | 11/83 | | |
| | 14/26 | | |
| // | C08L101:00 | | |

【FI】

| | | | |
|------------|-------|-----|---|
| C08J | 7/18 | CER | |
| | | CEZ | |
| B05D | 3/04 | | C |
| | 3/06 | | |
| | 3/10 | | H |
| | 5/00 | | Z |
| | 7/24 | 301 | T |
| B32B | 9/00 | | A |
| | 15/08 | | A |
| | 27/18 | | Z |
| | 27/30 | | A |
| D06M | 14/26 | | |
| C08L101:00 | | | |
| D06M | 11/00 | | C |

【審査請求】未請求

【予備審査請求】有

【全頁数】59

- (21)【出願番号】特願2000-578122(P2000-578122)
 (86)(22)【出願日】平成11年10月20日(1999. 10. 20)
 (85)【翻訳文提出日】平成13年4月27日(2001. 4. 27)
 (86)【国際出願番号】PCT/EP99/07942
 (87)【国際公開番号】WO00/24527
 (87)【国際公開日】平成12年5月4日(2000. 5. 4)
 (31)【優先権主張番号】2178/98
 (32)【優先日】平成10年10月28日(1998. 10. 28)
 (33)【優先権主張国】スイス(CH)
 (31)【優先権主張番号】2473/98
 (32)【優先日】平成10年12月14日(1998. 12. 14)

(33)【優先権主張国】スイス(CH)

(81)【指定国】EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, P
T, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(G
H, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T
J, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, D
E, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, K
P, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, P
L, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, Y
U, ZA, ZW

(71)【出願人】

【氏名又は名称】チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド

【氏名又は名称原語表記】Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

【住所又は居所】スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141

(72)【発明者】

【氏名】パウアー, ミヒャエル

【住所又は居所】ドイツ国 デー—79299 ヴィットナウ ブルクブリック 3

(72)【発明者】

【氏名】ケーラー, マンフレート

【住所又は居所】ドイツ国 デー—79108 フライブルク ケーラーシュトラーセ 15

(72)【発明者】

【氏名】クンツ, マルティン

【住所又は居所】ドイツ国 デー—79588 エフリンゲン—キルヒエン バーゼルシュトラーセ 13/5

(72)【発明者】

【氏名】ミゼフ, リューボミール

【住所又は居所】スイス国 ツェーハー—4226 ブライテンバッハ ラインヴェーク 7

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】津国 肇 (外1名)

【テマコード(参考)】

4D075

4F073

4F100

4L031

4L033

【Fターム(参考)】

4D075 BB46X BB46Y BB47X BB49X CA47 DA01 DA03 DA11 DA23 DB01 DB13 DB18 DB20 DB36 DB37 DB43 DB48 DB50 D
4F073 AA01 BA02 BA03 BA06 BA07 BA08 BA09 BA10 BA11 BA12 BA13 BA14 BA15 BA17 BA18 BA19 BA20 BA22 BA23
4F100 AA01A AA17B AB01A AB01B AG00A AK01A AK07 AK25B AK75 AL05 AL09A BA02 CA30B DE01A DG01A EH46 EH66
4L031 AA13 AA18 AA24 AB01 AB31 BA04 BA09 CB13 DA15
4L033 AA04 AA09 AB01 AB04 AB09 AC15 CA11

要約

(57)【要約】

本発明は、無機性または有機性の基材上に密着性の優れた被覆を製造する方法であって、以下の工程を特徴とする方法に関する:a)無機または有機基材に、低温プラズマ放電、コロナ放電、高エネルギーUV放射または電子放射を作用させ、ついでその放射または放電を止め、さらなる工程で、b)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する1種類または数種類の光開始剤を、減圧下または常圧下で、無機または有機基材上に付着させて、そこに生成しているラジカル部位と反応させ、そしてc1)このように光開始剤によって前被覆された基材を、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまた

はオリゴマーを含有する組成物で被覆し、そしてこの被覆をUV/VIS放射によって硬化させるか、またはc2)このように光開始剤によって前被覆された基材上に、金属、半金属または金属酸化物を、UV光の存在下にガス相から析出させる。本発明はさらに、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤の、該被覆製造のための使用、および該密着性被覆自体に関する。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機または有機基材上に密着性の優れた被覆を製造する方法であって、第1工程において、a)無機または有機基材上に、低温プラズマ放電、コロナ放電、高エネルギーUV放射または電子放射を作用させ、引き続いてその放射または放電を止め;

さらなる工程において、b)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する1種または複数種の光開始剤を、真空下または常圧下で、無機または有機基材上に付着させて、そこに生成しているラジカル部位と反応させ;そしてc1)このように光開始剤で前被覆した基材を、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーを含有する組成物で被覆し、そしてこの被覆をUV/VIS放射によって硬化させるか;またはc2)このように光開始剤で前被覆した基材上に、金属、半金属酸化物または金属酸化物を、UV光の存在下でガス相から析出させることを特徴とする方法。

【請求項2】無機または有機基材が、粉末、繊維、フィルムの形態で、または三次元の半製品として存在することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】無機または有機基材が、熱可塑性の、エラストマー性の、構造的に網状化され、もしくは架橋化されたポリマー;金属酸化物;ガラスまたは金属であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

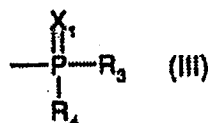
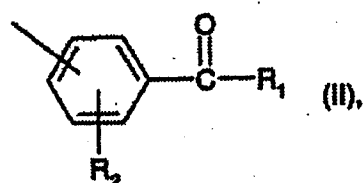
【請求項4】光開始剤が、式(I)または(Ia): (RG)-A-(IN) (I)

(IN)-A-(RG')-A-(IN) (Ia)

(式中、(IN)は、光開始剤基本構造体であり、Aは、スペーサー基または単結合であり、(RG)は、少なくとも1個の官能性エチレン性不飽和基を意味し、そして(RG')は、少なくとも1個の官能性エチレン性不飽和基を含有する2価の残基である)

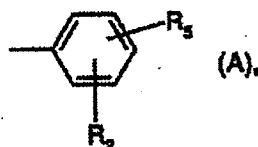
の化合物であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項5】式(I)または(Ia)の化合物において、(IN)は、式(II)または(III):【化1】



の光開始剤基本構造体であり;

R₁は、基(A)、(B)または(III):【化2】



-CR₆R₇R₈ (B)

であり;

R₂は、水素、C₁~C₁₂アルキル、ハロゲン、基(RG)-A-であるか、またはR₁が基(A)である場合には、カルボニル基に対してオルト位にある2個の残基R₂が、一緒になって-S-もしくは【化3】

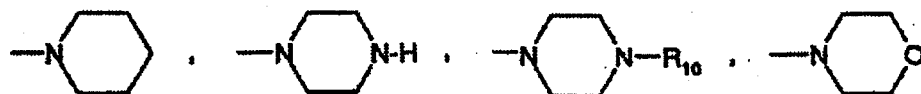


であることもでき;

R_3 および R_4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルカノイル、フェニルまたはベンゾイルであって、ここでフェニルまたはベンゾイル残基が、それぞれ場合によっては、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオまたは $C_1 \sim C_6$ アルコキシで置換されており;

R_5 は、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシまたは基(RG)-A-を意味し;

R_6 は、 OR_9 もしくは $N(R_9)_2$ であるか、または【化4】



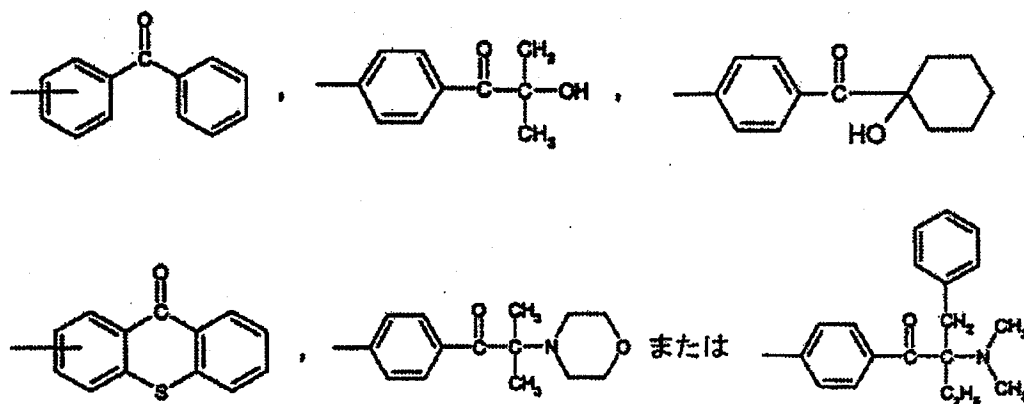
もしくは SO_2R_9 であり;

R_7 および R_8 は、それぞれ互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェニル、ベンジルであるか、または一緒になって $C_2 \sim C_6$ アルキレンであり;

R_9 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ アルカノイルであり;

R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたはフェニルであり;そして X_1 は、酸素または硫黄を意味する、請求項4記載の方法。

【請求項6】式(I)または(Ia)の化合物において、(IN)が基:【化5】



である、請求項4記載の方法。

【請求項7】式(I)または(Ia)の化合物において、Aは、スペーサー基-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d-であり;

X、YおよびZは、それぞれ互いに独立に、単結合、-O-、-S-、-N(R_{10})-、-(CO)-、-(CO)O-、-(CO)N(R_{10})-、-O(CO)-、-N(R_{10})(CO)-または-N(R_{10})(CO)O-であり;

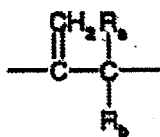
A_1 および A_2 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、フェニレン、フェニレン- $C_1 \sim C_4$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_4$ アルキレンフェニレン- $C_1 \sim C_4$ アルキレンを意味し;

a、b、cおよびdは、互いに独立に、数0～4であり；そして R_{10} は、前記定義のとおりである、請求項4記載の方法。

【請求項8】式(I)または(Ia)の化合物において、Aは、スペーサー基 $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d-$ であり、ここでX、Y、Z、a、b、cおよびdが前記の意味を有している、請求項7記載の方法。

【請求項9】式(I)または(Ia)の化合物において、(RG)は、 $R_cR_bC=CR_a-$ であり、(RG')は、

【化6】



であり、そして R_a 、 R_b 、 R_c は、それぞれHまたは $C_1 \sim C_6$ アルキル、特にHまたは CH_3 を意味する、請求項4記載の方法。

【請求項10】組成物のエチレン性不飽和モノマー類またはオリゴマー類の少なくとも1種が、モノー、ジー、トリーまたはテトラ官能性アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項11】少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーを含有する組成物が、UV/VIS放射によって硬化するための、さらなる光開始剤または共開始剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項12】工程圧力が、 10^{-6} mbar～大気圧であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項13】プラズマガスとして、不活性ガスまたは不活性ガスと反応性ガスの混合物を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項14】 N_2 、He、Ar、Kr、Xe、 O_2 または H_2O を、単独でまたは混合物として使用することを特徴とする、請求項13記載の方法。

【請求項15】光開始剤を気化させる温度が、 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ の間であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項16】析出させた光開始剤層または金属層が、単分子層～100nmの厚さを示すことを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項17】プラズマ処理a)を、1～300秒間実施することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項18】光開始剤の蒸着処理b)を、1秒～10分間実施することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項19】工程b)を、工程a)の直後に、または10時間以内に実施することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項20】無機または有機基材上に密着性の優れた被覆を製造するための、1個または複数個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤の使用であって、第1工程において a) 無機または有機基材上に、低温プラズマ放電、コロナ放電、高エネルギーUV放射または電子放射を作用させ、引き続いてその放射または放電を止め；

さらなる工程において、b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する1種または複数種の光開始剤を、真空下または常圧下で、無機または有機基材上に付着させて、そこに生成しているラジカル部位と反応させ；そして c1) このように光開始剤で前被覆した基材を、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーを含有する組成物で被覆し、そしてこの被覆をUV/VIS放射によって硬化させるか；または c2) このように光開始剤で前被覆した基材上に、金属、半金属酸化物または金属酸化物を、UV光の存在下でガス相から析出させる、ことを特徴とする使用。

【請求項21】請求項1記載の方法によって得られる、密着性の優れた被覆。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、無機または有機基材上に、優れた密着性を有する被覆を製造する方法に関する。さらに本発明の目的は、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤の、該被覆の製造のための使用、および密着性の優れた該被覆自体である。

【0002】

無機または有機基材表面の、特にポリエチレン、ポリプロピレンまたは商品名テフロン(Teflon(登録商標))で知られているフッ素含有ポリオレフィン類のような、無極性基材類の表面の塗装、被覆または金属層の密着性は、しばしば不十分であって、満足できる結果を得るには追加的な塗布の措置を講じなければならない。一つの可能性は、まず特殊な下塗り塗料、いわゆるプライマーを塗布し、ついでその上に、初めて所望の被覆を塗布することである。

【0003】

さらなるもう一つの可能性は、被覆しようとする基材を、プラズマまたはコロナ処理にさらし、その後、被覆を実施することであるが、その際、この両工程の間に、たとえばアクリル酸エステルモノマーを用いたグラフト化工程を介在させることもできる(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307~1314(1993))。

【0004】

低温プラズマの発生、およびプラズマに支援された有機または無機薄層の蒸着は、長年にわたって知られており、たとえばJ. R. Holahan, A. T. Bell編“Technology and Application of Plasma Chemistry”, Wiley, New York(1974)中の A. T. Bell, “Fundamentals of Plasma Chemistry”に、またはH. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1),1,(1983)に記載されている。

【0005】

同様に知られているのは、たとえばプラスチック表面をプラズマ処理にさらすことができ、この処理により、その後の塗装が、プラスチック基材に対して改善された密着性を示すことである。このことに関しては、H. J. Jacobaschらが、真空条件下における低温プラズマについて、Farbe + Lack 99(7), 602~607(1993)に、そしてJ. Friedrichらが真空~常圧条件下のプラズマに関し、低温プラズマからコロナ放電に移行していく方法について Surf. Coat. Technol. 59, 371~6(1993)に記述している。

【0006】

光硬化性塗料を用いた、特に優れた密着性を有する被覆が、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤を、被覆しようとする基材表面にグラフト反応させ、このようにしてグラフト層を付与した基材に光硬化性塗料層を塗布し、そしてこれを硬化させるという方法によって得られることが、いまや見出された。得られた被覆は、驚異的に良好な密着性を示し、何日間にもわたる貯蔵、または日光に暴露した後でも、それほど劣化は見られない。

【0007】

この方法は、時間のかかる乾燥工程、または速度の遅い架橋反応を必要としないので、簡単に実行することができ、単位時間当たりの高い処理量を可能にする。この方法は、種々のプラスチック類および/または金属類もしくはガラス類と一緒に組合わせたような半製品であって、前処理なしではさまざまな部分に対する密着性が異なっていたり、または通例のプライマー処理の際、この下塗り剤に対する親和性が異なっているようなものの場合に、とりわけ好適である。

【0008】

本発明の目的は、無機または有機基材上に密着性の優れた被覆を製造する方法であって、第1工程において a) 無機または有機基材上に、低温プラズマ放電、コロナ放電、高エネルギーUV放射または電子放射を作用させ、引き続いてその放射または放電を止め;

さらなる工程において、 b) 少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する1種または複数種の光開始剤を、真空下または常圧下で、無機または有機基材上に付着させて、そこに生成しているラジカル部位と反応させ;そして c1) このように光開始剤で前被覆した基材を、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーを含有する組成物で被覆し、そしてこの被覆をUV/VIS放射によって硬化させるか;または c2) このように光開始剤で前被覆した基材上に、金属、半金属酸化物または金属酸化物を、UV光の存在下でガス相から析出させる、ことを特徴とする方法である。

【0009】

プラズマを真空条件下で得る可能性については、文献中に数多く記述されてきた。その際、電気エネルギーは、誘導的またはキャパシタ的方法(kapazitivem Wege)で導入される。それには直流または交流が関わることができ、この場合交流の周波数は、数kHz~MHzの領域で変えることができる。マイクロ波領域(GHz)におけるエネルギー供給も、同様に可能である。

【0010】

プラズマの発生と保持の原理については、たとえば前述のA. T. BellおよびH. Suhrの概論中に記載されている。

【0011】

一次プラズマガスとして、たとえばHe、アルゴン、キセノン、N₂、O₂、水蒸気または空気が使用できる。

【0012】

本発明の方法は、それ自体として電気エネルギーの導入の仕方には影響されない。

【0013】

この方法は、バッチ作業たとえば回転ドラム中で、またはフィルム(Folie)、繊維もしくは織布の場合には連続作業において実行できる。この方法は既知のものであり、現行技術において記述されている。

【0014】

この方法は、コロナ放電条件下においても実施可能である。コロナ放電は、常圧条件下で生起するが、この場合、イオン化ガスとしては、最も普通に空気が使用される。原理的には他のガスでも可能であるが、その場合には、大気を遠ざけておくために、閉鎖系の中で作業しなければならない。他の可能性は、コロナ放電の際にイオン化ガスとして空気をを使用することにあるが、その結果、外方に開いている装置の中で作業ができ、たとえばフィルムを、放電電極間を連続的に通過させることが可能になる。このような工程配置は知られていて、たとえばJ. Adhesion Sci. Technol. Vol7, No.10, 1105 (1993)に記載されている。コロナ放電を開放装置中で使用する場合には、酸素遮断下で作業するのが好ましいが、このことは、十分に大きい不活性ガス流によって実現できる。

【0015】

この方法は、高エネルギー電磁線放射の使用下であっても、基材を真空中または酸素遮断下で処理するために実施することが可能である。高エネルギー電磁線放射としては、表面でラジカルを生成させる状況にあるものが考慮の対象になる。たとえば短波長UV放射またはレントゲン線放射である。この関連では、特に、すでに塗料や着色塗料の硬化、およびフィルムの貼り合わせに用いられているような電子照射を挙げるべきであろう。さらにまた短波長UV放射(特に真空UV放射)、たとえば市販のUVランプまたはエキシマーランプから発生する類のものも使用可能である。この場合は、好ましくは300nm未満、特に好ましくは260nm未満の波長を有する放射が関係する。

【0016】

大面積露光のために慣用されるランプ類と並んで、相応する波長領域で発光するレーザーも、精密露光のために、または画像を描く表面「描画」のために使用することができる。ホトマスクまたは描画レーザーを使用すると、指定した領域だけを選択的に光開始剤で覆うこともでき、このことによって異なる湿れ性が、そして隣接する被覆部位に異なった密着性が発現する。

【0017】

グラフト反応した光開始剤で覆われた基材は、マスクを通して照射することにより、または表面上を移動するレーザー放射を用いることで、画像様に露光することもでき、このことによって、露光された領域だけに新たな表面修飾がもたらされる。その結果、たとえば異なる疎水性／親水性および／または金属被覆を有するパターンが形成される。放射線硬化性の調合物の存在下で画像様露光を実行すると、たとえば異なる密着性および／もしくは粘着性ならびに／または色彩および／もしくはその他該調合物に起因する特性が発現する。

【0018】

処理しようとする無機または有機基材は、任意の固体形態で存在し得る。好ましくは、その基材は、粉末、繊維、フィルムの形態で、または三次元の半製品として存在する。

【0019】

好ましくは、その無機または有機基材は、熱可塑性の、エラストマー性の、構造的に網状化され、もしくは架橋化されたポリマー；金属酸化物；ガラスまたは金属である。

【0020】

熱可塑性の、エラストマー性の、構造的に網状化され、または架橋化されたポリマー類の例を、以下に記す：1. モノまたはジオレフィンのポリマー類、たとえばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリイソプレンまたはポリブタジエン、およびシクロオレフィン類の、たとえばシクロペンテンまたはノルボルネンの重合体類；さらにはポリエチレン類（場合により架橋してよい）、たとえば高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度高分子量ポリエチレン（HDPE-HMW）、高密度超高分子量ポリエチレン（HDPE-UHMW）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、低密度線状ポリエチレン（LLDPE）、（VLDPE）および（ULDPE）。

【0021】

例として前項で挙げたポリオレフィン類、すなわちモノオレフィン類のポリマー類、とりわけポリエチレンおよびポリプロピレンは、さまざまな方法によって、特に以下の方法によって製造される：a) ラジカル（通例、高圧高温下における）。

b) 触媒を使用、この場合触媒は、通例、1種または複数種のIVb、Vb、VIbまたはVIII族金属を含有する。これらの金属には、通例、1個または複数個の配位子、たとえば酸化物、ハロゲン化物、アルコール、エステル、エーテル、アミン、アルキル、アルケニル、および／またはアリールが、 π -または σ -配位のいずれかによって結合してよい。これらの金属錯体は、自由状態か、または担体、たとえば活性塩化マグネシウム、塩化チタン(III)、酸化アルミニウムまたは酸化ケイ素上に固定された状態であってよい。これらの触媒類は、重合媒体中において、溶解性または不溶性であり得る。この触媒類は、それ自体単独で重合反応に活性であり得るか、または追加の活性化剤類、たとえば金属アルキル類、金属水素化物類、金属アルキルハロゲン化物類、金属アルキル酸化物類もしくは金属アルキルオキサン類であって、その金属が、Ia、IIaおよび／またはIIIa族元素であるものを使用することができる。この活性化剤類は、たとえばさらなるエステル、エーテル、アミンまたはシリルエーテル基で変性することができる。これらの触媒系は、通例、Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ(DuPont)、メタロセンまたはシングルサイト触媒類(SSC)と呼称されている。

【0022】

2. 1)で挙げたポリマー類の混合物、たとえばポリプロピレンとポリイソブチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合物（たとえばPP/HDPE、PP/LDPE）、および種々のポリエチレン系のものの混合物（たとえばLDPE/HDPE）。

【0023】

3. モノおよびジオレフィン類相互間の、またはこれらと他のビニルモノマー類とのコポリマー類、たとえばエチレン-プロピレン-コポリマー類、低密度線状ポリエチレン（LLDPE）およびこれと低密度ポリエチレン（LDPE）との混合物、プロピレン-ブテン-1-コポリマー類、プロピレン-イソブチレン-コポリマー類、エチレン-ブテン-1-コポリマー類、エチレン-ヘキセン-コポリマー類、エチレン-メチルペンテン-コポリマー類、エチレン-ヘプテン-コポリマー類、エチレン-オクテン-コポリマー類、プロピレン-ブタジエン-コポリマー類、イソブチレン-イソプレン-コポリマー類、エチレン-アクリル酸アルキル-コポリマー類、エチレン-メタクリル酸アルキル-コポリマー類、エチレン-酢酸ビニル-コポリマー類およびそれの一酸化炭素とのコポリマー類、またはエチレン-アクリル酸-コポリマー類およびそれの塩類（イオノマー類）、ならびにエチレンとプロピレンおよびジエン、たとえばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまたはエチリデンノルボルネンのターポリマー類；さらにはこれらコポリマー類相互間の、またはこれらと1)記載のポリマー類の混合物、たとえばポリプロピレン/エチレン-プロピレン-コポリマー類、LDPE/エチレン-酢酸ビニル-コポリマー類、LDPE/エチレン-アクリル酸-コポリマー類、LLDPE/エチレン-酢酸ビニル-コポリマー類、LLDPE/エチレン-アクリル酸-コポリマー類および交互配列または統計的分布構造のポリアルキレン-一酸化炭素-コポリマー類およびそれと他のポリマー類たとえばポリアミド類との混合物。

【0024】

4. 水素化修飾したもの（たとえば粘着性付与樹脂）を包含する炭化水素樹脂類（たとえばC₅~C₉）、およびポリアルキレン類とデンプンの混合物。

【0025】

5. ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(α -メチルスチレン)。

【0026】

6. スチレンまたは α -メチルスチレンと、ジエン類またはアクリル酸誘導体類とのコポリマー類、たとえばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メタクリル酸アルキル、スチレン-ブタジエン-アクリル酸アルキルおよびメタクリル酸アルキル、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸メチル; スチレンコポリマー類および他のポリマー、たとえばポリアクリル酸エステル、ジエンポリマーまたはエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーからの高耐衝撃性の混合物; ならびにスチレンのブロックコポリマー類、たとえばスチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンまたはスチレン-エチレン/プロピレン-スチレン。

【0027】

7. スチレンまたは α -メチルスチレンのグラフトコポリマー類、たとえばポリブタジエン上のスチレン、ポリブタジエン-スチレン-またはポリブタジエン-アクリロニトリル-コポリマー上のスチレン、ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリロニトリル(またはメタクリロニトリル); ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリル酸メチル; ポリブタジエン上のスチレンおよび無水マレイン酸; ポリブタジエン上のスチレン、アクリロニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイン酸イミド; ポリブタジエン上のスチレンおよびマレイン酸イミド、ポリブタジエン上のスチレンおよびアクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキル、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー上のスチレンおよびアクリロニトリル、ポリ(アクリル酸アルキル)類またはポリ(メタクリル酸アルキル)類上のスチレンおよびアクリロニトリル、アクリル酸エステル-ブタジエン-コポリマー類上のスチレンおよびアクリロニトリル、ならびにこれらと6)記載のコポリマー類との混合物で、たとえばいわゆるABS-、ASA-、AES-ポリマーとして知られているもの。

【0028】

8. ハロゲン含有ポリマー類、たとえばポリクロロプレン、塩化ゴム、イソブチレン-イソプレンからの塩素化および臭素化コポリマー(ハロゲン化ブチルゴム)、塩素化またはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンのコポリマー類、エピクロロヒドリンのホモおよびコポリマー類、特にハロゲン含有ビニル化合物類からのポリマー類、たとえばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン; およびそれらのコポリマー類、たとえば塩化ビニル-塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニルまたは塩化ビニリデン-酢酸ビニル。

【0029】

9. α 、 β -不飽和酸類およびその誘導体類から導かれるポリマー類、たとえばポリアクリル酸エステル類およびポリメタクリル酸エステル類、アクリル酸ブチルで耐衝撃性を改良したポリメタクリル酸メチル類、ポリアクリルアミド類およびポリアクリロニトリル類。

【0030】

10. 9)記載のモノマー類相互間の、またはそれらと他の不飽和モノマー類とのコポリマー類、たとえばアクリロニトリル-ブタジエン-コポリマー類、アクリロニトリル-アクリル酸アルキル-コポリマー類、アクリロニトリル-アクリル酸アルコキシアルキル-コポリマー類、アクリロニトリル-ハロゲン化ビニル-コポリマー類またはアクリロニトリル-メタクリル酸アルキル-ブタジエン-ターポリマー類。

【0031】

11. 不飽和アルコール類およびアミン類またはそれらのアシル誘導体類またはアセタール類から誘導されるポリマー類、たとえばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリフタル酸アリル、ポリアリルメラミン; およびこれらと、1. 項記載のオレフィン類とのコポリマー類。

【0032】

12. 環状エーテル類のホモおよびコポリマー類、たとえばポリアルキレングリコール類、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらとビスグリシジルエーテル類とのコポリマー類。

【0033】

13. ポリアセタール類、たとえばポリオキシメチレン、およびそのようなポリオキシメチレン類であって、エチレンオキシドのようなコモノマー類を含有するもの; ポリアセタール類であって、熱可塑性ポリウレタン類、アクリル酸エステル類またはMBSで変性されたもの。

【0034】

14. ポリフェニレンオキシド類およびスルフィド類、およびそれらとスチレンポリマー類またはポリア

ミド類との混合物。

【0035】

15. ポリウレタン類であって、末端水酸基を含有するポリエーテル類、ポリエステル類およびポリブタジエン類と、もう一方の脂肪族または芳香族ポリイソシアナート類から誘導されるもの、ならびにその中間生成物。

【0036】

16. ポリアミド類およびコポリアミド類であって、ジアミン類およびジカルボン酸類から、および／またはアミノカルボン酸類もしくはそれに相応するラクタム類から誘導されるもの、たとえばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12；*m*-キシレンジアミンとアジピン酸から出発する芳香族ポリアミド類；ポリアミド類であって、ヘキサメチレンジアミンとイソ-および／またはテレフタル酸、および場合により変性剤としてのエラストマーから製造されるもの、たとえばポリ-2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-*m*-フェニレンイソフタルアミド。前記ポリアミド類とポリオレフィン類、オレフィンコポリマー類、イオノマー類または化学結合もしくはグラフト結合したエラストマー類との、またはポリエーテル類、たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマー類。さらには、EPDMまたはABSで変性したポリアミド類またはコポリアミド類；および成形加工の間に縮合硬化されたポリアミド類（“RIM-ポリアミド系”）。

【0037】

17. ポリ尿素類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリエステルイミド類、ポリヒダントイン類およびポリベンゾイミダゾール類。

【0038】

18. ポリエステル類であって、ジカルボン酸類およびジアルコール類から、および／またはヒドロキシカルボン酸類またはそれに相応するラクトン類から誘導されるもの、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリヒドロキシ安息香酸エステル類、および末端水酸基含有ポリエーテル類から誘導されるブロックポリエーテルエステル類；さらには、ポリカルボナート類またはMBSにより変性したポリエステル類。

【0039】

19. ポリカルボナート類およびポリエステルカルボナート類。

【0040】

20. ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類およびポリエーテルケトン類。

【0041】

21. 架橋ポリマー類であって、一方のアルデヒド類と、もう一方のフェノール類、尿素またはメラミンから誘導されるもの、たとえばフェノール-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒドおよびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂類。

【0042】

22. 乾燥性および不乾性アルキド樹脂類。

【0043】

23. 不飽和ポリエステル樹脂類であって、飽和および不飽和ジカルボン酸類と、多価アルコール類、および架橋剤としてのビニル化合物類、さらにはハロゲン含有難燃化剤類とから誘導されるもの。

【0044】

24. 架橋可能なアクリル樹脂類であって、置換アクリル酸エステル類から、たとえばエポキシアクリル酸エステル類、ウレタンアクリル酸エステル類またはポリエステルアクリル酸エステル類から誘導されるもの。

【0045】

25. アルキド樹脂類、ポリエステル樹脂類およびアクリル酸樹脂類であって、メラミン樹脂類、尿素樹脂類、イソシアナート類、イソシアヌレート類、ポリイソシアナート類またはエポキシ樹脂類で架橋されたもの。

【0046】

26. 架橋エポキシ樹脂類であって、脂肪族、脂環式、ヘテロ環状または芳香族グリシジル化合物類から誘導されるもの、たとえばビスフェノールA-ジグリシジルエーテル類、ビスフェノールF-ジグリ

シジルエーテル類から、通例の硬化剤、たとえば酸無水物類またはアミン類を用い、促進剤とともに、または促進剤なしで架橋させた生成物。

【0047】

27. 天然ポリマー類、たとえばセルロース、天然ゴム、ゼラチン; およびそれらの同族ポリマーの化学的変性誘導体類、たとえば酢酸セルロース類、プロピオン酸セルロース類および酪酸セルロース類、またはセルロースエーテル類、たとえばメチルセルロース; およびコロホニウム樹脂類および誘導体類。

【0048】

28. 前述のポリマー類の混合物(ポリブレンド類)、たとえばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMまたはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリラート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリラート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6. 6およびコポリマー類、PA/HDPE、PA/P P、PA/PPO、PBT/PC/ABSまたはPBT/PET/PC。

【0049】

本発明の範囲では、紙も、特にボール紙の形態においては、構造的に網状化されたポリマーとして理解されるべきであり、このボール紙は、さらに追加的に、たとえばテフロン(Teflon(登録商標))によって被覆されていてもよい。この種の基材は、たとえば商業的に入手可能である。

【0050】

好ましくは、熱可塑性の、架橋され、または構造的に網状化されたプラスチックには、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアクリラート、ポリカルボナート、ポリスチレンが、またはアクリル/メラミン、アルキドもしくはポリウレタン塗料が関係する。

【0051】

特に好ましいのは、ポリカルボナート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドおよびポリイミドである。

【0052】

プラスチック類は、フィルム、射出成形品、押出成形品、繊維、フェルトまたは織布の形態で存在し得る。

【0053】

無機基材類としては、とりわけガラス類、金属酸化物類および金属類が考慮に値する。これにはケイ酸塩類および半金属—または金属酸化物ガラス類で、好ましくは10nm~2,000μmの中粒子径を有する粉末として存在するものがある。緻密質と多孔質のいずれの粒子も関係し得る。酸化物類およびケイ酸塩類の例は、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgO、NiO、WO₃、Al₂O₃、La₂O₃、シリカゲル、粘土およびゼオライトである。金属類と並んで好ましい無機基材類は、シリカゲル、酸化アルミニウム、酸化チタンまたはガラス、およびそれらの混合物である。

【0054】

本発明の方法における使用には、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤類は、原則的にすべて適している。

【0055】

金属基材としては、特にFe、Al、Ti、Ni、Mo、Crまたは鋼合金類が考慮に値する。

【0056】

好ましくは、光開始剤は、式(I)または(Ia): (RG) — A — (IN) (I)

(IN) — A — (RG') — A — (IN) (Ia)

(式中、(IN)は、光開始剤基本構造体であり、Aは、スペーサー基または単結合であり、(RG)は、少なくとも1個の官能性エチレン性不飽和基を意味し、そして(RG')は、少なくとも1個の官能性エチレン性不飽和基を含有する2価の残基である)

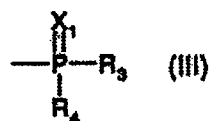
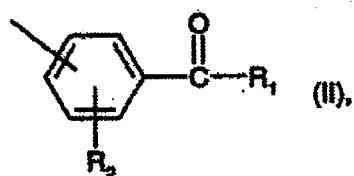
の化合物である。

【0057】

好ましいものは、式(I)または(Ia)

(式中、(IN)は、式(II)または(III): 【0058】

【化7】

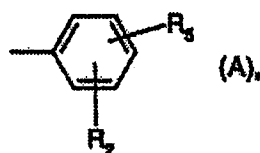


【0059】

の光開始剤基本構造体であり;

 R_1 は、基(A)、(B)または(III): 【0060】

【化8】



【0061】

 $-\text{CR}_6\text{R}_7\text{R}_8$ (B)

であり;

R_2 は、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、ハロゲン、基(RG)-A-であるか、または、 R_1 が基(A)である場合には、カルボニル基に対してオルト位にある2個の残基 R_2 が、一緒になって-S-または【0062】

【化9】



【0063】

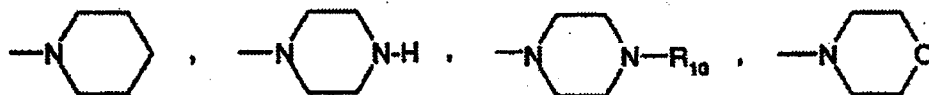
であることもでき;

R_3 および R_4 は、互いに独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルカノイル、フェニルまたはベンゾイルであって、ここでフェニルまたはベンゾイル残基が、それぞれ場合によっては、ハロゲン、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルチオまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルコキシで置換されており;

R_5 は、水素、ハロゲン、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルもしくは $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルコキシまたは基(RG)-A-を意味し;

R_6 は、 OR_9 もしくは $\text{N(R}_9)_2$ であるか、または【0064】

【化10】



【0065】

もしくは SO_2R_9 であり;

R_7 および R_8 は、それぞれ互いに独立に、H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アル

コキシ、フェニル、ベンジルであるか、または一緒になって $C_2 \sim C_6$ アルキレンであり;

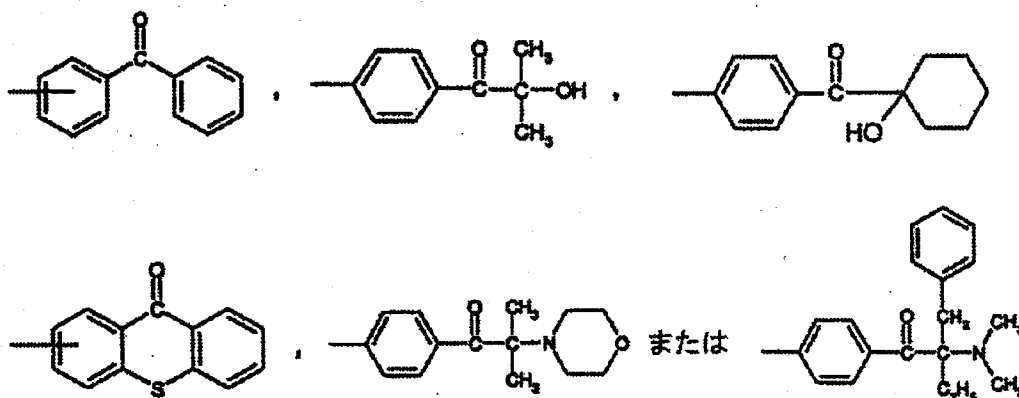
R_9 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ アルカノイルであり;

R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたはフェニルであり;そして X_1 は、酸素または硫黄を意味する)の化合物である。

【0066】

好ましくは、式(I)または(Ia)の化合物において、(IN)が基:【0067】

【化11】



【0068】

を意味する。

【0069】

好ましいものは、式(I)または(Ia)

(式中、Aは、スペーサー基—Z—[(A_1)_a—Y]_c—[(A_2)_b—X]_d—であり;

X、YおよびZは、それぞれ互いに独立に、単結合、—O—、—S—、—N(R_{10})—、—(CO)—、—(CO)O—、—(CO)N(R_{10})—、—O(CO)—、—N(R_{10})—(CO)—または—N(R_{10})—(CO)O—であり;

A_1 および A_2 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、フェニレン、フェニレン— $C_1 \sim C_4$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_4$ アルキレンフェニレン— $C_1 \sim C_4$ アルキレンを意味し;

a、b、cおよびdは、互いに独立に、数0~4であり;そして R_{10} は、前記定義のとおりである)

の化合物である。

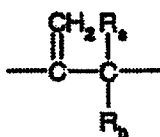
【0070】

特に好ましいものは、式(I)または(Ia) (式中、Aはスペーサー基—Z—[(CH_2)_a—Y]_c—[(CH_2)_b—X]_d—であり、ここでX、Y、Z、a、b、cおよびdが前記の意味を有している)の化合物である。

【0071】

特に好ましくは、式(I)または(Ia)の化合物において、(RG)は、 $R_c R_b C=CR_a$ —であり、(RG')は、【0072】

【化12】



【0073】

であり、そして R_a 、 R_b 、 R_c は、それぞれHまたは $C_1 \sim C_6$ アルキル、特にHまたは CH_3 である。

【0074】

この種の光開始剤化合物類の製造は、当業者にとって周知のことであり、すでに多数の刊行物に記載されている。

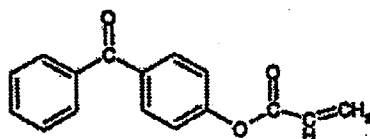
【0075】

たとえば不飽和基を含有する化合物類は、4-[2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾイル]-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン (Irgacure (登録商標) 2959、Ciba Spezialitaeten-Chemie) を、アクリロイルもしくはメタクリロイル基を有するイソシアナート類、またはアクリロイルもしくはメタクリロイル基を有する他の化合物類と反応させることによって製造される(たとえばUS4922004参照)。

【0076】

以下に記載の刊行物から、エチレン性不飽和機能を有する好適な光開始剤化合物類の具体例、およびその製造について読み取ることができる: 不飽和アセトおよびベンゾフェノン誘導体類は、たとえばUS3214492、US3429852、US3622848およびUS4304895に記載されており、例として【0077】

【化13】



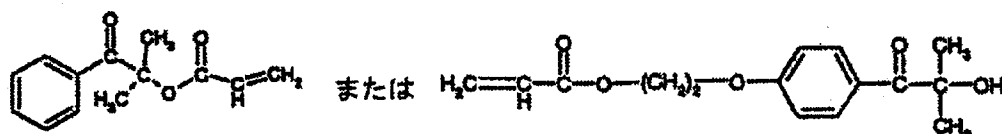
【0078】

である。

【0079】

共重合可能なエチレン性不飽和アセトフェノン化合物類は、たとえばUS4922004から読み取れるが、例として【0080】

【化14】



【0081】

である。

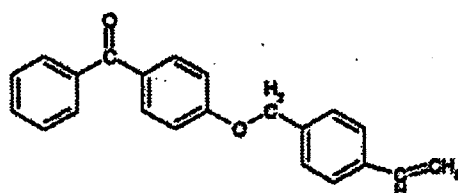
【0082】

2-アクリロイルチオキサントンは、Eur. Polym. J. 23, 985(1987)に公表されている。

【0083】

例として、【0084】

【化15】



【0085】

が、DE2818763に示されている。

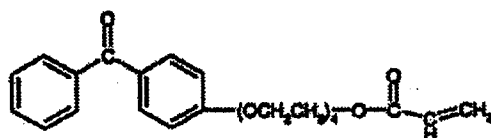
【0086】

さらなる不飽和カルボン酸エステル基含有の光開始剤化合物類は、EP377191から読み取れる。

【0087】

UCB社のUvecryl(登録商標)P36は、エチレンオキシド単位を介してアクリル官能基と結合したベンゾフェノンである。(UCB社のTechnical Bulletin 2480/885(1985)、またはNew. Polym. Mat. 1, 63(1987)参照): 【0088】

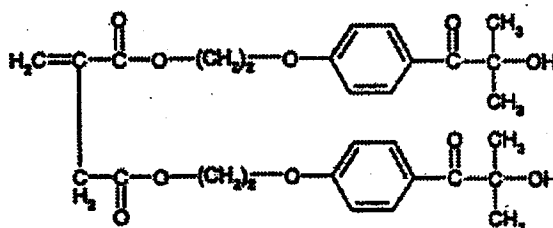
【化16】



【0089】

Chem. Abstr. 128: 283649rには、【0090】

【化17】



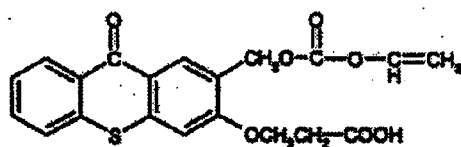
【0091】

が公表されている。

【0092】

DE19501025からは、さらなる適したエチレン性不飽和光開始剤化合物類が読み取れる。例としては、4-ビニルオキシカルボニルオキシベンゾフェノン、4-ビニルオキシカルボニルオキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ビニルオキシカルボニルオキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、N-ビニルオキシカルボニル-4-アミノベンゾフェノン、ビニルオキシカルボニルオキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、2-ビニルオキシカルボニルオキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2-ビニルオキシカルボニルオキシ-5-フルオロ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ビニルオキシカルボニルオキシアセトフェノン、2-ビニルオキシカルボニルオキシアセトフェノン、N-ビニルオキシカルボニル-4-アミノアセトフェノン、4-ビニルオキシカルボニルオキシベンジル、4-ビニルオキシカルボニルオキシ-4'-メトキシベンジル、ビニルオキシカルボニルベンゾインエーテル、4-メトキシベンゾインビニルオキシカルボニルエーテル、フェニル(2-ビニルオキシカルボニルオキシ-2-プロピル)ケトン、(4-イソプロピルフェニル)(2-ビニルオキシカルボニルオキシ-2-プロピル)ケトン、フェニル(1-ビニルオキシカルボニルオキシ)シクロヘキシルケトン、2-ビニルオキシカルボニルオキシ-9-フルオレノン、2-(N-ビニルオキシカルボニル)-9-アミノフルオレノン、2-ビニルカルボニルオキシメチルアントラキノン、2-(N-ビニルオキシカルボニル)アミノアントラキノン、2-ビニルオキシカルボニルオキシチオキサントン、3-ビニルカルボニルオキシチオキサントン、または【0093】

【化18】



【0094】

である。

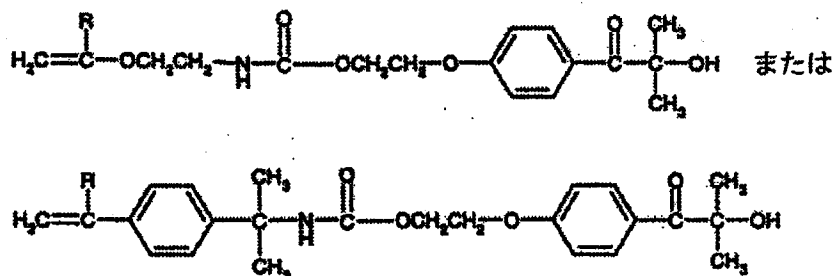
【0095】

US4672079には、とりわけ2-ヒドロキシ-2-メチル(4-ビニルプロピオフェノン)、2-ヒドロキシ-2-メチル-p-(1-メチルビニル)プロピオフェノン、p-ビニルベンゾイルシクロヘキサノール、p-(1-メチルビニル)ベンゾイルシクロヘキサノールの製造について開示されている。

【0096】

適しているのは、さらに特開平2-292307号公報記載の、4-[2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾイル]-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン(Irgacure(登録商標)2959、Ciba Spezialitaeten-Chemie)と、アシロイル-またはメタクリロイル基を有するイソシアナート類との反応生成物であって、たとえば【0097】

【化19】



【0098】

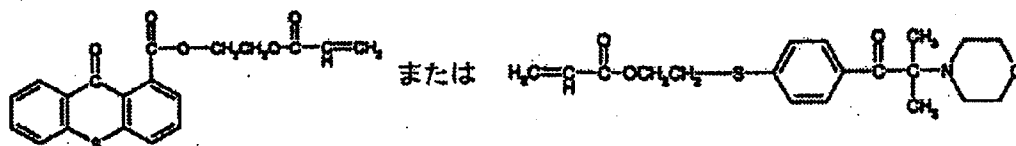
(式中、R=HまたはCH₃)

である。

【0099】

適した光開始剤類のさらなる例は、【0100】

【化20】



【0101】

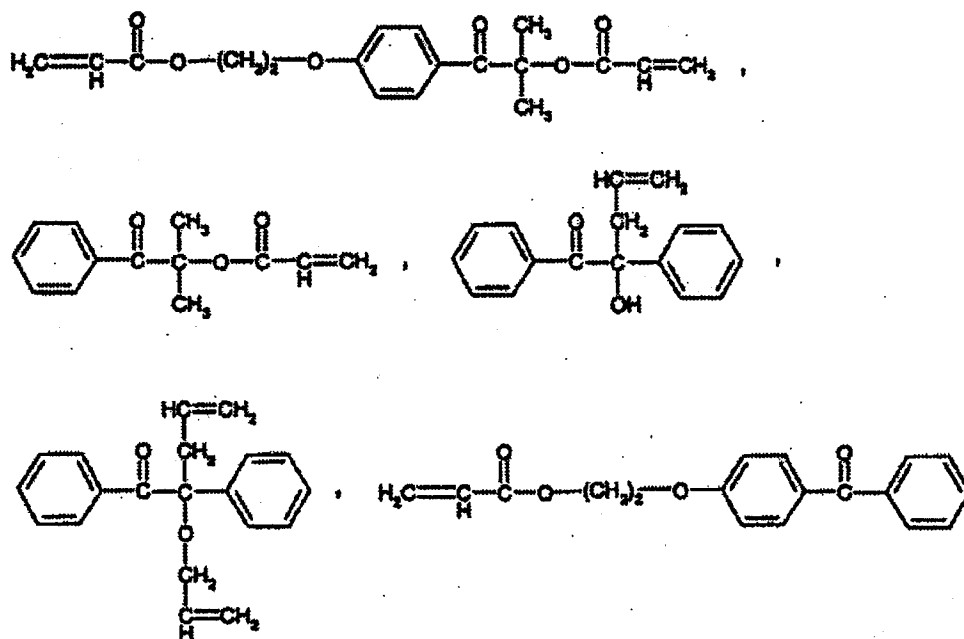
である。

【0102】

次の例は、Radicure'86, Conference Proceedings, 4-43~4-54に W. Baeumerらにより記述されている。

【0103】

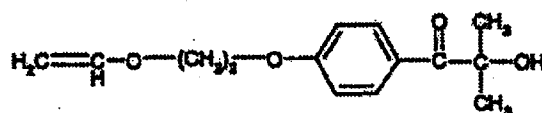
【化21】



【0104】

G. Wehnerらは、Radtech'90 North Americaで、【0105】

【化22】



【0106】

について報告している。

【0107】

種々の残基中の置換基の意味については、以下に解説する。

【0108】

C₁～C₁₂アルキルは、線状または分枝状であって、たとえばC₁～C₈—、C₁～C₆—またはC₁～C₄アルキルである。

【0109】

例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシル、特にたとえばメチルまたはブチルである。

【0110】

C₁～C₆アルキルおよびC₁～C₄アルキルは、同様に線状または分枝状であって、そして前記の炭素原子数に相当するまでの意味を有する。ベンゾイルまたはフェニルのC₁～C₆アルキル置換基は、特にC₁～C₄アルキル、たとえばメチルまたはブチルである。

【0111】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素、特に塩素および臭素、好ましくは塩素を意味する。

【0112】

R₁が基(A)であり、そしてカルボニル基に対してオルト位にある2個の残基R₂が、ともに—S—または

【0113】

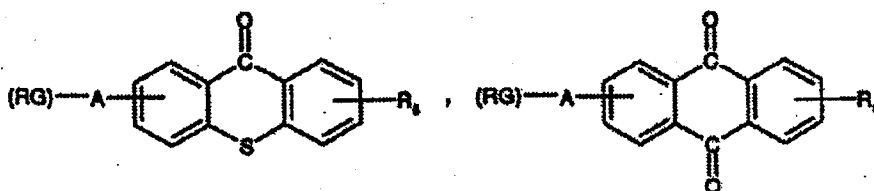
【化23】



【0114】

である場合には、たとえばチオキサントン基本体またはアントラキノン基本体【0115】

【化24】



【0116】

を有する構造を形成する。

【0117】

$C_1 \sim C_6$ アルカノイルは、線状または分枝状であって、たとえば $C_1 \sim C_4$ アルカノイルである。例は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイルまたはヘキサノイル、好ましくはアセチルである。

【0118】

$C_1 \sim C_4$ アルカノイルは、前記の炭素原子数に相当するまでの意味を有する。

【0119】

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシは、線状または分枝状残基であって、たとえば $C_1 \sim C_8$ 、 $C_1 \sim C_6$ または $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。例は、メキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブチルオキシ、*s*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*t*-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2, 4, 4-トリメチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシまたはドデシルオキシ、特にメキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブチルオキシ、*s*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*t*-ブチルオキシ、好ましくはメキシである。

【0120】

$C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシおよび $C_1 \sim C_4$ アルコキシは、同様に線状または分枝状であって、そしてたとえば前記の炭素原子数に相当するまでの意味を有する。

【0121】

$C_1 \sim C_6$ アルキルチオは、線状または分枝状残基であって、たとえば $C_1 \sim C_4$ アルキルチオである。例は、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*s*-ブチルチオ、イソブチルチオ、*t*-ブチルチオ、ペンチルチオまたはヘキシルチオ、特にメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*s*-ブチルチオ、イソブチルチオ、*t*-ブチルチオ、好ましくはメチルチオである。

【0122】

$C_1 \sim C_4$ アルキルチオは、同様に線状または分枝状であって、そしてたとえば前記の炭素原子数に相当するまでの意味を有する。

【0123】

ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオまたは $C_1 \sim C_6$ アルコキシで置換されたフェニルまたはベンゾイル残基は、例としてフェニル環に1~5個、たとえば1個、2個または3個、特に2個また



【0135】

(式中、 x および y は、互いに独立に0～7を意味し、 $x+y$ の合計 ≤ 7 である)である。

【0136】

フェニレンは、1, 4-、1, 2-または1, 3-フェニレン、特に1, 4-フェニレンである。

【0137】

$C_1 \sim C_{12}$ アルケニル残基は、単一または複不飽和性、そして線状または分枝状であることができ、たとえば $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -または $C_2 \sim C_4$ アルケニルである。例は、アリル、メタリル、1, 1-ジメチルアリル、1-ブテニル、2-ブテニル、1, 3-ペンタジエニル、1-ヘキセニル、1-オクテニル、デセニルまたはドデセニル、特にアリルである。

【0138】

R_7 および R_8 がともに $C_2 \sim C_6$ アルキレンであれば、それらが結合しているC原子と一緒に $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル環を形成する。 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルは、たとえばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、特にシクロペンチルおよびシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルである。

【0139】

$R_c R_b C = CR_a -$ は、たとえば $-\text{CH} = \text{CH}_2$ または $-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 、好ましくは $-\text{CH} = \text{CH}_2$ を意味する。

【0140】

光開始剤は、ラジカルを生成する放電または放射(工程a))を止めた後、たとえば真空中において加熱できる装置上で気化させると、これが処理した半製品上に沈着し、そこでラジカル部位と反応する。気化は、固体、溶融体として、または適当な溶媒とともに実施できるが、その場合、溶媒の蒸気圧は光開始剤のそれに近いことが好ましい。

【0141】

大気圧条件下におけるコロナ放電の場合には、光開始剤は、溶液からの吹き付けによっても塗布できる。好ましくは、これをコロナ放電に続いて直ちに、たとえば放電区域に後置されているノズルによって連続工程で実施する。

【0142】

光開始剤の付着に続いて、この半製品は、貯蔵してもよく、または直ちに次の加工を施してもよいが、後者の場合、エチレン性不飽和結合を有する放射硬化性の塗料層を、既知の技術を用いて塗布する。塗布は、流し塗り、浸漬、吹き付け、刷毛塗り、ドクター塗り、ローラー塗りまたはスピン塗布により実施できる。

【0143】

放射硬化性塗料組成物の不飽和化合物類は、1個または複数個のエチレン性不飽和二重結合を含有することができる。これらは、低分子性(モノマー)または高分子(オリゴマー)であってよい。二重結合を有するモノマー類の例は、アクリル酸-またはメタクリル酸アルキルまたは-ヒドロキシアルキル、たとえばアクリル酸メチル、-エチル、-ブチル、-2-エチルヘキシル、また-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチルまたは-エチルである。シリコーン-アクリレート類にも興味がある。さらなる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド類、ビニルエステル類たとえば酢酸ビニル、ビニルエーテル類たとえばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキル-またはハロゲン化スチレン類、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

【0144】

複数個の二重結合を有するモノマー類の例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールまたはビスフェノールAジアクリラート、4, 4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリトリールトリアクリラートまたはペンタエリトリールテトラアクリラート、アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、コハク酸ジビニル、フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリス(ヒドロキシエチル)トリアクリラートまたはイソシアヌル酸トリス(2-アクリロイルエチル)である。

【0145】

高分子性(オリゴマー)の多不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリル化された、またはビニルエーテルもしくはエポキシ基含有のポリエステル、ポリウレタンおよびポリエーテルである。不飽和オリゴマー類のさらなる例は、不飽和ポリエステル樹脂類で、ほとんどがマレイン酸、フタル酸と1種または複数種のジオール類とから製造され、分子量約500~3,000を有するものである。それに加えて、ビニルエーテルモノマー類およびオリゴマー類、およびマレイン酸エステル末端オリゴマー類で、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシド主鎖を有するものが使用される。とりわけ、WO90/01512に記載された、ビニルエーテル基含有オリゴマー類およびポリマー類の組合せが好適である。しかし、ビニルエーテル類およびマレイン酸官能化モノマー類からのコポリマー類も考慮の対象になる。この種の不飽和オリゴマー類は、プレポリマー類とも呼ぶことができる。

【0146】

特に適しているのは、例としてエチレン性不飽和カルボン酸類およびポリオール類またはポリエポキシド類のエステル、および主鎖中または側基中にエチレン性不飽和基を有するポリマー類、たとえば不飽和性のポリエステル類、ポリアミド類およびポリウレタン類、ならびにこれらのコポリマー類; アルキド樹脂類; ポリブタジエンおよびブタジエンコポリマー類、ポリイソプレンおよびイソプレンコポリマー類、側鎖中に(メタ)アクリル基を有するポリマー類およびコポリマー類、およびこの種のポリマー類の1種または複数種の混合物である。

【0147】

不飽和カルボン酸類の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、不飽和脂肪酸類たとえばリノレン酸またはオレイン酸である。好ましいのはアクリル酸およびメタクリル酸である。

【0148】

ポリオール類としては、芳香族ならびに特に脂肪族および脂環式のポリオール類が適している。芳香族ポリオール類の例は、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ならびにノボラック類およびレゾール類である。ポリエポキシド類の例は、前述のポリオール類、特に芳香族ポリオール類とエピクロロヒドリンに基づく種類のものである。さらにまた、ポリマー類およびコポリマー類で、ポリマー鎖中または側基中に水酸基を有するもの、たとえばポリビニルアルコールおよびそのコポリマー類、またはポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはそのコポリマー類が、ポリオール類として適している。さらなる適したポリオール類は、末端水酸基を有するオリゴエステル類である。

【0149】

脂肪族および脂環式ポリオール類の例は、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール類、たとえばエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロパンジオール、1, 2-, 1, 3-または1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、好ましくは分子量200~1,500のポリエチレングリコール類、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-, 1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセリン、トリス(β -ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリールおよびソルビールである。

【0150】

ポリオール類は、種々の不飽和カルボン酸類によって、部分的にまたは完全にエステル化されていてもよく、この場合、部分エステル化合物において、その遊離水酸基は、修飾、たとえばエーテル化され

るか、または他のカルボン酸類でエステル化されていてもよい。

【0151】

エステル類の例は以下である：トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールエタントリアクリラート、トリメチロールプロパントリメタクリラート、トリメチロールエタントリメタクリラート、テトラメチレングリコールジメタクリラート、トリエチレングリコールジメタクリラート、テトラエチレングリコールジアクリラート、ペンタエリトリールジアクリラート、ペンタエリトリールトリアクリラート、ペンタエリトリールテトラアクリラート、ジペンタエリトリールジアクリラート、ジペンタエリトリールトリアクリラート、ジペンタエリトリールテトラアクリラート、ジペンタエリトリールペンタアクリラート、ジペンタエリトリールヘキサアクリラート、トリペンタエリトリールオクタアクリラート、ペンタエリトリールジメタクリラート、ペンタエリトリールトリメタクリラート、ジペンタエリトリールジメタクリラート、ジペンタエリトリールテトラメタクリラート、トリペンタエリトリールオクタメタクリラート、ペンタエリトリールジイタコナート、ジペンタエリトリールトリイタコナート、ジペンタエリトリールペンタイタコナート、ジペンタエリトリールヘキサイタコナート、エチレングリコールジアクリラート、1, 3-ブタンジオールジアクリラート、1, 3-ブタンジオールジメタクリラート、1, 4-ブタンジオールジイタコナート、ソルビトールトリアクリラート、ソルビトールテトラアクリラート、ペンタエリトリール変性トリアクリラート、ソルビトールテトラメタクリラート、ソルビトールペンタアクリラート、ソルビトールヘキサアクリラート、アクリル酸オリゴエステル類およびメタクリル酸オリゴエステル類、グリセリンジエーおよびトリアクリラート、1, 4-シクロヘキサジエーアクリラート、分子量200~1, 500を有するポリエチレングリコールのジアクリラートもしくはジメタクリラート、またはそれらの混合物類。

【0152】

構成成分として、同一または異なる不飽和カルボン酸類の、芳香族、脂環式および脂肪族の、好ましくは2~6個、特に2~4個のアミノ基を有するポリアミン類によるアミド類も適している。この種のポリアミン類の例は、エチレンジアミン、1, 2-または1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-, 1, 3-または1, 4-ブチレンジアミン、1, 5-ペンチレンジアミン、1, 6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジβ-アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジ(β-アミノエトキシ)-またはジ(β-アミノプロポキシ)エタンである。さらなる適したポリアミン類は、場合により追加的なアミノ基を側鎖に有するポリマー類およびコポリマー類、そして末端アミノ基を有するオリゴアミド類である。この種の不飽和アミド類の例は、以下である：メチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、β-メタクリルアミドエチルメタクリラート、N-[(β-ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミド。

【0153】

適した不飽和ポリエステル類およびポリアミド類は、たとえばマレイン酸とジオール類またはジアミン類とから誘導される。マレイン酸は、部分的に他のジカルボン酸類によって置き換えてもよい。これらは、エチレン性不飽和モノマー類、たとえばスチレンと一緒に使用することができる。このポリエステル類およびポリアミド類は、ジカルボン酸類と、エチレン性不飽和ジオール類またはジアミン類、特にたとえば6~20個の炭素原子を有する長鎖のものからも誘導することができる。ポリウレタン類の例は、飽和または不飽和ジイソシアナート類と、不飽和または飽和ジオール類とから形成される種類のものである。

【0154】

ポリブタジエンおよびポリイソプレン、およびそのコポリマー類は、周知のものである。適したモノマー類は、オレフィン類、たとえばエチレン、プロペン、ブテン、ヘキセン、(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、スチレンまたは塩化ビニルである。側鎖に(メタ)アクリル酸エステル基を有するポリマー類も、同様に知られている。これには、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物が、(メタ)アクリル酸によりエステル化されたビニルアルコールまたはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモ-またはコポリマー類が、または(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルによりエステル化された(メタ)アクリル酸エステル類のホモ-およびコポリマー類が関係する。

【0155】

特に好ましいのは、エチレン性の単一または多不飽和化合物として、アクリル酸エステル化合物また

はメタクリル酸エステル化合物を使用することである。

【0156】

とりわけ好ましいのは、前記ですでに挙げたような、多不飽和アクリル酸エステル化合物類である。

【0157】

特に好ましいのは、放射線硬化性組成物のエチレン性不飽和モノマー類またはオリゴマー類の少なくとも1種が、モノー、ジマー、トリマーまたはテトラ官能性アクリル酸またはメタクリル酸エステルであるような方法である。

【0158】

該組成物は、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーに加え、少なくとも1種のさらなる光開始剤または共開始剤を、UV/VIS放射で硬化させるために含有するのが好ましい。

【0159】

本発明の範囲では、UV/VIS放射は、波長範囲250～450nmの電磁線放射であると理解すべきである。好ましいのは305～450nmの範囲である。適したランプ類は、当業者に周知のものであり、商業的に入手可能である。

【0160】

放射線硬化性塗料の中の光開始剤としては、式(I)または(Ia)の化合物類も、また現行技術により知られている慣用の開始剤類もすべて使用できる。

【0161】

代表的な例を以下に述べるが、それらは単独でも、また相互混合物でも使用できる。例を挙げると、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体類、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体類、たとえば α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類または2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン；ジアルコキシアセトフェノン類； α -ヒドロキシまたは α -アミノアセトフェノン類、たとえば(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン；(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、4-アロイル-1, 3-ジオキサソニル類；ベンゾインアルキルエーテル類およびベンジルケタール類、たとえばベンジルジメチルケタール；グリオキサール酸フェニル類およびその誘導体類、グリオキサール酸フェニル類の二量体；モノアシルホスフィンオキシド類、たとえば(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド；ビスアシルホスフィンオキシド類、たとえばビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)(2, 4, 4-トリメチルペンタ-1-イル)ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシドまたはビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)(2, 4-ジペンチルオキシフェニル)ホスフィンオキシド；トリスアシルホスフィンオキシド類；フェロセニウム化合物類またはチアノセン類、たとえばジシクロペンタジエニルビス(2, 6-ジフルオロ-3-ピロロフェニル)チタン。適した光開始剤類のさらなる種類は、オキシムエステル類のそれである。模範例として、以下の化合物類を挙げる：1-(4-フェニルスルファニルフェニル)ブタン-1, 2-ジオン2-オキシム-O-ベンゾアート、1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1, 2-ジオン2-オキシム-O-ベンゾアート、1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オンオキシム-O-アセアート、1-(4-フェニルスルファニルフェニル)ブタン-1-オンオキシム-O-アセアートまたは1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1, 2-ジオン2-オキシム-O-ベンゾアート。

【0162】

共開始剤としては、たとえば、スペクトル感度の位置を移動させるか、または広げ、これによって光重合を促進するように作用する増感剤類が考慮の対象になる。これらは、特に芳香族カルボニル化合物類たとえばベンゾフェノン、チオキサントン、とりわけまたイソプロピルチオキサントン、アントラキノンおよび3-アシルクマリン誘導体類、テルフェニル類、スチリルケトン類、および3-(アロイルメチレン)チアゾリン類、ショウノウキノン類、さらにまた、エオシン、ローダミンおよびエリトロシン色素である。光増感剤類としては、本発明に従ってグラフト反応させた光開始剤層がベンゾフェノンまたはベンゾフェノン誘導体からなる場合には、たとえばアミン類も注目し得る。

【0163】

光増感剤のさらなる例は、以下である：1. チオキサントン類、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエトキシカルボニル)チオキサントン、4-ブトキシカルボニルチオキサントン。

トン、3-ブトキシカルボニル-7-メチルチオキサントン、1-シアノ-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-アミノチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3, 4-ジ[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]チオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-(1-メチル-1-モルホリノエチル)チオキサントン、2-メチル-6-ジメキシメチルチオキサントン、2-メチル-6-(1, 1-ジメトキシベンジル)チオキサントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホリノメチルチオキサントン、N-アリルチオキサントン-3, 4-ジカルボキシイミド、N-オクチルチオキサントン-3, 4-ジカルボキシイミド、N-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)チオキサントン-3, 4-ジカルボキシイミド、1-フェノキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メトキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メチルチオキサントン、チオキサントン-2-ポリエチレングリコールエステル、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド;

【0164】

2. ベンゾフェノン類 ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-(4-メチルチオフェニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、安息香酸メチル-2-ベンゾイル、4-(2-ヒドロキシエチルチオ)ベンゾフェノン、4-(4-トリルチオ)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N, N-トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド-水和物、4-(13-アクリロイル-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサトリデシル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチルベンゼンメタンアミニウムクロリド。

【0165】

3. 3-アクリルクマリン類 3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジ(プロポキシ)クマリン、3-ベンゾイル-6, 8-ジクロロクマリン、3-ベンゾイル-6-クロロクマリン、3, 3'-カルボニルビス[5, 7-ジ(プロポキシ)クマリン]、3, 3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-イソブチロイルクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジエトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジブトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジ(メトキシエトキシ)クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジ(アリルオキシ)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-イソブチロイル-7-ジメチルアミノクマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)クマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)クマリン、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-ジメトキシクマリン;

【0166】

4. 3-(アロイルメチレン)チアゾリン類 3-メチル-2-ベンゾイルメチレン-β-ナフトチアゾリン、3-メチル-2-ベンゾイルメチレンベンゾチアゾリン、3-エチル-2-プロピオニルメチレン-β-ナフトチアゾリン;

【0167】

5. 他のカルボニル化合物類 アセトフェノン、3-メトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2-アセチルナフタリン、2-ナフトアルデヒド、9, 10-アントラキノン、9-フルオレノン、ジベンゾスベロン、キサントン、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン; α-(p-ジメチルアミノベンジリデン)ケトン類、たとえば2-(4-ジメチルアミノベンジリデン)インダン-1-オンまたは3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-インダン-5-イルプロペノン; 3-フェニルチオフタルイミド、N-メチル-3, 5-ジ(エチルチオ)フタルイミド、N-メチル-3, 5-ジ(エチルチオ)フタルイミド。

【0168】

この塗料硬化のための重要な添加剤類に加えて、さらなる添加物類、特に光保護剤類を、放射線硬

化性組成物に配合することができる。

【0169】

塗料類は、光開始剤類を適切に選択すれば顔料着色することもでき、その場合、有彩色顔料、白色顔料ともに配合が可能である。

【0170】

該塗料類は、層厚さ約1～100 μm 、好ましくは約1～40 μm で塗布できる。5 μm 未満の低い層厚さの領域では、顔料着色された塗料は、印刷インキとも呼ばれる。

【0171】

光保護剤類としては、UV吸収剤類、たとえばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、シュウ酸アミドまたはヒドロキシフェニル-s-トリアジン系統のものを添加できる。これらの化合物類の単品または混合物を、立体障害アミン類(HALS)と一緒に、またはこれなしに使用することができる。

【0172】

この種のUV吸収剤類および光保護剤類の例は、以下である：1. 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、たとえば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、および2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾールからなる混合物；2. 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール]；2-[3'-*t*-ブチル-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル]ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300によるエステル交換生成物；[RCH₂CH₂COO(CH₂)₃]₂（ここで、R=3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニル）。

【0173】

2. 2-ヒドロキシベンゾフェノン類、たとえば4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクトキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4, 2', 4'-トリヒドロキシ、2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ誘導体。

【0174】

3. 場合によっては置換されている安息香酸エステル類、たとえばサリチル酸4-*t*-ブチルフェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-*t*-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニルエステル、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸オクタデシルエステル、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2-メチル-4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニルエステル。

【0175】

4. アクリル酸エステル類、たとえば α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリル酸エチルエステルまた

はイソオクチルエステル、 α -カルボメトキシケイ皮酸メチルエステル、 α -シアノ- β -メチル-p-メトキシケイ皮酸メチルエステルまたはブチルエステル、 α -カルボメトキシ-p-メトキシケイ皮酸メチルエステル、N-(β -カルボメトキシ- β -シアノビニル)-2-メチルインドリン。

[0176]

5. 立体障害アミン類、たとえばセバシン酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)、セバシン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)、n-ブチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)エステル、1-ヒドロキシエチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合生成物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-s-トリアジンの縮合物生成物、ニトリロトリ酢酸トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、マロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル)、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4. 5]デカン-2, 4-ジオン、セバシン酸ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)、コハク酸ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンの縮合生成物、8-アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4. 5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン。

[0177]

6. シュウ酸ジアミド類、たとえば4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサニリド、およびそれと2-エトキシ-2'-エチル-5, 4'-ジ-tert-ブチルオキサニリドとの混合物、o-およびp-メトキシジ置換オキサニリドと、o-およびp-エトキシジ置換オキサニリドの混合物。

[0178]

7. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン類、たとえば、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロピルオキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロピルオキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-(ドデシルオキシ/トリデシルオキシ(2-ヒドロキシプロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル)]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン。

[0179]

前述の光保護剤類に加えて、さらなる安定剤類、たとえば亜リン酸エステル類および亜ホスホン酸エステル類も適している。

[0180]

8. 亜リン酸エステル類および亜ホスホン酸エステル類、たとえば亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルアルキル、亜リン酸フェニルジアルキル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリオクタデシル、二亜リン酸ジステアリルペンタエリトリオール、亜リン酸トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)、二亜リン酸ジイソデシルペンタエリトリオール、二亜リン酸ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリトリオール、二亜リン酸ビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリトリオール、二亜リン酸ビスイソデシルオキシペンタエリトリオール、二亜リン酸ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリトリオール、二亜リン酸ビス(2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリトリオール、三亜リン酸トリスステアリルソルビトール、二亜ホスホン酸テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン、6-イソオクチルオキシ-2, 4, 8, 10-テトラ-*tert*-ブチル-12*H*-ジベンゾ[d, g]-1, 3, 2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2, 4, 8, 10-テトラ-*tert*-ブチル-12-メチルジベンゾ[d, g]-1, 3, 2-ジオキサホスホシン、メチル亜リン酸ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)、エチル亜リン酸ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)。

【0181】

さらには、この技術において慣用される添加剤類、たとえば帯電防止剤、加工助剤(Veraufshilfsmittel)および接着向上剤を使用することができる。

【0182】

堅牢な密着性を有する層として、金属、金属酸化物または半金属酸化物層で被覆される場合、好ましくは以下の金属類が関係する：金、銀、クロム、モリブデン、アルミニウムまたは銅、特に好ましいのは、アルミニウムおよび銅。好ましいのは、さらに以下の半金属酸化物類および金属酸化物類である：酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化銅および酸化ケイ素。

【0183】

これらの金属類、半金属酸化物類および金属酸化物類は、この場合、真空下で気化させ、そして光開始剤で前被覆されている基材上に、UV光の存在下で析出させる。気化工程のための気化器温度は、使用する金属に依存し、そして好ましくは300~2,000°C、特に好ましくは800~1,800°Cである。

【0184】

蒸着の間のUV放射は、たとえば陽極アーク放電によって発生させることができる。

【0185】

金属で被覆した基材類は、拡散遮断層、電磁シールドに適しており、または装飾用素材を形成する。

【0186】

好ましくは、工程a)は、低温プラズマ放電を用いて実施する。

【0187】

この工程は、広い圧力範囲において実施でき、この場合には、次第に高めていく圧力によって、放電特性を、純粋な低温プラズマからコロナ放電に向けて変えていき、最終的に約1,000~1,100 mbarの大気圧において、純粋なコロナ放電に移行する。

【0188】

好ましくは、この方法は、工程圧 10^{-6} mbar~大気圧(1,013 mbar)で、特に好ましくは、プラズマ工程として 10^{-4} ~ 10^{-2} mbarの範囲、そしてコロナ工程として大気圧下で実行する。

【0189】

好ましくは、この方法は、プラズマガスとして不活性ガスまたは不活性ガス混合物を、反応性ガスと一緒に使用するようして実行する。

【0190】

特に好ましくは、プラズマガス類としてHe、Ar、Kr、Xe、N₂、O₂またはH₂Oを単独で、または混合物で使用する。

【0191】

好ましくは、温度は、光開始剤が真空中で気化する温度、すなわち20~250°C、特に好ましくは40~150°Cに設定する。

【0192】

好ましくは、蒸着した光開始剤層は、厚さが単分子層～100nm、特に好ましくは10～60nmである。

【0193】

好ましくは、無機または有機基材のプラズマ処理a)は、1～300秒間、特に好ましくは10～200秒間実施する。

【0194】

工程b)における光開始剤の蒸着は、真空中で好ましくは1秒～10分間実施する。

【0195】

コロナ放電を実施するならば、光開始剤の溶液または溶融物を、放電区域に続いて直ちに吹付けるのが好ましい。コロナ放電は、希ガス雰囲気下においても実施可能である。

【0196】

基材をプラズマもしくはコロナ放電で、または高エネルギー放射による露光で前処理する場合、その後の加工までの時間は、表面上で形成されたラジカルの寿命に依存する。原理的に言って、初期にはグラフト反応のための多数のラジカルが表面に存在するので、できるだけ早く光開始剤を付着させるのが有利である。しかし、数ある目的のためには、時間のある程度遅らせて、反応工程b)を実行することも許容される。しかしながら、工程b)は工程a)の直後に、または10時間以内に実施するのが好ましい。

【0197】

本発明のさらなる目的は、1個または複数個のエチレン性不飽和基を有する光開始剤類の、無機または有機基材上における密着性の優れた被覆の製造のための使用であって、以下を特徴とするものである：第1工程において、a)無機または有機基材上に、低温プラズマ放電、コロナ放電、高エネルギーUV放射または電子放射を作用させ、引き続いてその放射または放電を止め；さらなる工程において、b)少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する1種または複数種の光開始剤を、真空下または常圧下で、無機または有機基材上に付着させて、そこに生成しているラジカル部位と反応させ；そして c1)このように光開始剤で前被覆した基材を、少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーを含有する組成物で被覆し、そしてこの被覆をUV/VIS放射によって硬化させるか；または c2)このように光開始剤で前被覆した基材上に、金属、半金属酸化物または金属酸化物を、UV光の存在下でガス相から析出させる。

【0198】

同様に、本発明の目的は、前述の方法に従って得られる、密着性の優れた被覆である。

【0199】

このような密着性の優れた被覆は、追加的に顔料着色もできる保護層または被覆材としても、さらにまた、たとえばレジスト技術におけるような描画被覆としても重要である。

【0200】

実施例 以下の例で、本発明を具体的に説明する。

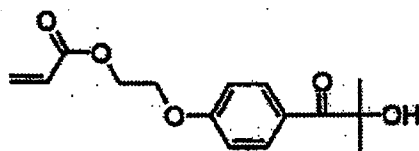
【0201】

例1 プラズマ処理を、市販の平行板反応装置の中で、40kHzにおいて実施した。基材として、PP/E PDMからなる3mm厚さの量産プラスチック建築部材で、半分が硬質、他の半分が軟質に変性してあるものを使用した。

【0202】

このような基材の1個を、 3×10^{-2} mbarで20秒間アルゴンプラズマにより、もう1個をアルゴン/O₂プラズマ(75/25)により処理したが、その際、その基材をそれぞれ片面だけがプラズマに暴露されるように、止め具に取り付けた。プラズマを停止し、そして圧力を 2×10^{-4} mbarに下げた。プラズマ室において、加熱できる蒸発皿の中で、下記の構造式：【0203】

【化29】



【0204】

の光開始剤を、50～52℃において180秒間気化させ、これで層厚さ約30nmを達成した。厚さ測定は、市販の水晶発振器によって実施した。

【0205】

このように前被覆した基材を、Ebecryl(登録商標)604(UCB)89%、SR(登録商標)344(Sartomer)10%、Ebecryl(登録商標)350(UCB)1%および Darocur(登録商標)1173(Ciba Spezialitaeten-Chemie)2%からなる放射線硬化性エポキシアクリレート組成物中に浸漬した。

【0206】

浸漬塗布した試験片を、80W/cm²の中圧水銀ランプ2個を備えたAETEK社製処理装置中において、ベルト速度3m/minで、順に両面を硬化させた。

【0207】

密着度を、基盤目粘着テープ剥離法によって決定した。

【0208】

両試験片とも、光開始剤層のない下面では、塗料の完全な剥離を示した。

【0209】

光開始剤で前処理した面では、基盤目のごく少数の細片がはぎ取られただけで、試験片の軟質および硬質の部分の密着性は、同様に良好であった。アルゴン/O₂プラズマに暴露された試験片は、軽度により良好な密着性の結果を示した。

【0210】

日光に10日間暴露した後に、際立った密着値は、そのまま残っていた。

【0211】

例2 基材として、1mm厚さのテフロン(Teflon(登録商標))シートを使用した。プラズマ条件および光開始剤は、例1と同様にした。例1に記載した塗料組成物を、30μm厚さにドクター塗布した。

【0212】

両試験片とも、光開始剤層のない下面では、塗料が完全に剥離した。

【0213】

光開始剤で前処理されていた面では、基盤目のごく少数の細片がはぎ取られただけで、密着性は際立っていた。アルゴン/O₂プラズマに暴露された試験片は、軽度により良好な密着性の結果を示した。

【0214】

例3: PTFE上の銅被覆 基材として、5mm厚さのテフロン(Teflon(登録商標))シートを使用した。プラズマ条件および光開始剤は、例1と同様にした。

【0215】

光開始剤層を付着させた後、前記と同じ反応装置中において、陽極アーク放電法(VALICO法)により、圧力2×10⁻⁴mbarでCu層を蒸着した。蒸発皿温度は、1,500～1,600℃であった。この場合、1分以内に厚さ1μmの層が蒸着した。

【0216】

この銅層は、粘着テープを用いる剥離試験によって、もはやはぎ取られることはなかった。

【0217】

例4: 真空UVを用いた前処理 真空室の中において、種々のポリマーフィルムを、波長172nmの短波長UV光で2分間照射した。照射には、エキシマーランプ(Excivac(登録商標)、Heraeus Nobellight社、Kleinostheim製)を使用し、室中の圧力は3×10⁻²mbarであった。エキシマー放射による露光の

際、フィルムの半分はアルミニウム箔で両面を覆い、そこにはラジカルが生成しないようにした。露光終了後、圧力を 8×10^{-4} mbarに下げ、加熱できる蒸発皿の中で、例1記載の光開始剤を、120℃までの温度で2分間気化させた。

【0218】

被覆された基材に、例1に記載した放射硬化性調合物を、刷毛塗りによって被覆した。これらの試験片を、80W/cm²の中圧水銀ランプ2個を備えたAETEK社製処理装置中において、ベルト速度10 m/minで硬化させた。密着度を基盤目によって決定した。

【0219】

基材としてポリプロピレンフィルムを使用した場合には、露光して蒸着した領域では、軽度高められた密着性を有する塗料被膜が得られ、一方、非露光、非蒸着の面では、密着性は得られなかった。また、露光しただけのフィルムでは、密着性が得られなかった。

【0220】

基材としてポリエステルフィルム(Mylar(登録商標)、DuPont、100 μm)を使用した場合には、露光して蒸着した領域では、非常に良好な密着性を有する塗料被膜が得られ(この層はもはや引き剥がせない)、一方、未処理領域の塗料は、簡単に引き剥がせた。露光しただけのフィルムでは、重要でない程度の高められた密着性しか得られなかった。